

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 901**

51 Int. Cl.:

**F25B 17/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2005 PCT/FR2005/002748**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2006 WO06048558**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2005 E 05814788 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 1809955**

54 Título: **Producción de frío a muy baja temperatura en un dispositivo termoquímico**

30 Prioridad:

**04.11.2004 FR 0411766**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.12.2017**

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (100.0%)  
3, rue Michel-Ange  
75016 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**MAZET, NATHALIE y  
STITOU, DRISS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 647 901 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

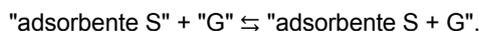
Producción de frío a muy baja temperatura en un dispositivo termoquímico.

La presente invención se refiere a un dispositivo termoquímico para producir frío a muy baja temperatura, según se describe en los documentos US5174367 y US5857346.

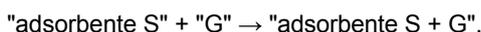
5 Un sistema constituido por un dipolo termoquímico que utiliza dos fenómenos termoquímicos reversibles es un medio conocido para producir frío. El dipolo termoquímico comprende un reactor BT, un reactor HT y medios para intercambiar un gas entre BT y HT. Los dos reactores son la base de los fenómenos termoquímicos reversibles seleccionados tal que, a una presión dada en el dipolo, la temperatura de equilibrio en BT es inferior que la temperatura de equilibrio en HT.

10 El fenómeno reversible en el reactor HT implica un adsorbente S y un gas G y puede ser:

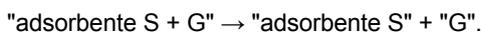
- una adsorción reversible de G por un sólido microporoso S;
- una reacción química reversible entre un sólido reactivo S y G;
- una absorción de G por una solución salina o binaria S de acuerdo con el esquema



15 El fenómeno reversible en el reactor BT implica el mismo gas G. Puede ser un cambio de fase líquido/gas del gas G o una adsorción reversible de G por un sólido microporoso S<sup>1</sup> o una reacción química reversible entre un sólido reactivo S<sup>1</sup> y G o una absorción de G por una solución S1, siendo el adsorbente S1 diferente de S. La etapa de producción de frío del dispositivo corresponde a la etapa de síntesis en HT



20 La etapa de regeneración corresponde a la etapa de descomposición en HT



La producción de frío a una temperatura T<sub>F</sub> en un dipolo (BT, HT) a partir de una fuente de calor a la temperatura T<sub>c</sub> y de un disipador térmico a la temperatura T<sub>o</sub>, implica que el fenómeno termoquímico en BT y el fenómeno termoquímico en HT son tales que:

25 - durante la etapa de producción de frío mediante el dipolo, el consumo exotérmico de gas en HT tiene lugar a una temperatura próxima y superior a T<sub>o</sub>, que crea en el dipolo una presión tal que la temperatura de equilibrio en el reactor BT es próxima e inferior a T<sub>F</sub>.

30 - durante la etapa de regeneración del dipolo, la liberación endotérmica del gas en HT se realiza a la temperatura T<sub>c</sub> lo que crea en el dipolo una presión tal que la temperatura a la que se realiza el consumo exotérmico de gas en BT es próxima y superior a T<sub>o</sub>.

35 Los fenómenos termoquímicos utilizados actualmente permiten producir frío a una temperatura negativa en BT, pero no responden a los criterios anteriores con el objetivo de producir frío a muy baja temperatura (T<sub>F</sub> normalmente de -20 °C a -40 °C) para aplicaciones de congelación y de conservación a largo plazo de productos alimenticios a partir de una fuente de calor cuyo potencial térmico es aproximadamente de 60 a 80 °C, estando el disipador térmico generalmente constituido por el medio ambiente a una temperatura T<sub>o</sub> aproximadamente de 10 °C a 25 °C. Bien sea que estos fenómenos necesiten durante la regeneración una temperatura T<sub>c</sub> netamente superior a 70 °C para trabajar con un disipador térmico a la temperatura ambiente T<sub>o</sub> o bien sea que necesiten un disipador térmico a una temperatura inferior a T<sub>o</sub> si se utiliza una fuente de calor a T<sub>c</sub> = 60 – 80 °C.

40 Por ejemplo, para producir frío a -30 °C utilizando una fuente caliente a 70 °C, si BT es la base de un cambio de fase L/G de amoníaco NH<sub>3</sub> y HT es la base de una sorción química de NH<sub>3</sub> por un sólido reactivo S: si S es BaCl<sub>2</sub>, se necesitaría un disipador térmico a 0 °C para el reactor BT durante la etapa de producción de frío, mientras que si S es CaCl<sub>2</sub>, se necesitaría un disipador térmico a -5 °C, es decir, a una temperatura muy inferior T<sub>o</sub>, durante la etapa de regeneración.

45 La energía solar o la energía geotérmica son fuentes de calor interesantes, pero proporcionan calor a bajo nivel de temperatura que generalmente no es superior de 60-70 °C si se utiliza una tecnología de captación de bajo coste como, por ejemplo, los paneles planos utilizados de forma clásica para la producción de agua caliente sanitaria. La utilización de estos tipos de energía no permite, por lo tanto, el objetivo pretendido.

50 Los inventores ahora han encontrado que es posible producir frío a una temperatura T<sub>F</sub> inferior de -20 °C a partir de una fuente de calor a una temperatura T<sub>h</sub> entre 60 y 80 °C y de un disipador térmico a la temperatura ambiente T<sub>o</sub> entre 10 °C y 25 °C, combinando dos dipolos D1 y D2 de manera que:

- el dipolo D2 funcione con fenómenos termoquímicos capaces de producir frío a una temperatura  $T_f$  inferior de -20 °C con un disipador térmico a  $T_o$ , pero que necesitaría para su regeneración una fuente de calor a una temperatura superior a la temperatura  $T_h$  con un disipador térmico a  $T_o$ ;

5 - el dipolo D1 funcione con fenómenos termoquímicos regenerativos a partir de una fuente de calor disponible a la temperatura  $T_h$  y un disipador térmico a la temperatura  $T_o$ .

Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento y un dispositivo para la producción de frío a una temperatura  $T_f$  inferior a -20 °C, a partir de una fuente de calor a una temperatura  $T_h$  aproximadamente de 60-80 °C y de un disipador térmico a la temperatura ambiente  $T_o$  aproximadamente de 10 °C a 25 °C.

10 El dispositivo para la producción de frío de acuerdo con la presente invención comprende un dipolo D2 productor de frío y un dipolo D1 auxiliar y se caracteriza por que:

- Los fenómenos termoquímicos en el dipolo D2 son tales que este dipolo puede producir frío a  $T_f$  con un disipador térmico a la temperatura ambiente  $T_o$ ;

15 • Los fenómenos termoquímicos en el dipolo D1 son tales que este dipolo se puede regenerar a partir de la fuente de calor  $T_h$  y un disipador térmico a la temperatura  $T_o$ ;

- D1 comprende un evaporador/condensador EC1 y un reactor R1 conectados por un conducto que permite el paso controlado de gas y D2 comprende un evaporador/condensador EC2 y un reactor R2 conectados por un conducto que permite el paso controlado de gas;

20 • EC1 contiene un gas G1 y R1 contiene un adsorbente S1 capaz de formar un proceso fisicoquímico reversible con G1 y EC2 contiene un gas G2 y R2 contiene un adsorbente S2 capaz de formar un proceso fisicoquímico reversible con G2;

- Los dipolos D1 y D2 están provistos de medios que permiten acoplarlos entre sí por vía térmica cuando G1 y G2 son diferentes y por vía másica cuando G1 y G2 son idénticos;

25 • Los gases y adsorbentes utilizados se eligen de manera que cuando los dipolos se acoplan, las temperaturas de equilibrio de los fenómenos termoquímicos en los reactores y los evaporadores/condensadores son tales que  $T(EC1) \leq T(EC2) < T(R1) < T(R2)$ ; los fenómenos termoquímicos se eligen entre el cambio de fase L/G del amoníaco ( $NH_3$ ), la metilamina ( $NH_2CH_3$ ) o el  $H_2O$  en los evaporadores/condensadores y para los reactores se selecciona entre

- una sorción química reversible de  $NH_3$  por  $SrCl_2$  o por  $BaCl_2$  o de  $NH_2CH_3$  por  $CaCl_2$ ;

- una adsorción de agua por la zeolita o un silicagel;

30 - la adsorción de metanol ( $MeOH$ ) o amoníaco en carbón activado;

- la absorción de  $NH_3$  en una solución líquida de amoníaco ( $NH_3$ ,  $H_2O$ ).

En el resto del texto, la expresión "los elementos" de un dipolo se utilizará para designar simultáneamente el reactor y el evaporador/condensador del dipolo. El procedimiento de producción de frío a la temperatura  $T_f$  a partir de una fuente de calor a la temperatura  $T_h$  y un disipador térmico a la temperatura ambiente  $T_o$  consiste en hacer funcionar el dispositivo de acuerdo con la invención a partir de un estado inicial en el que el dipolo D2 está en el estado regenerado y el dipolo D1 está para regenerarse, estando los dos elementos de un dipolo dado aislados entre sí, comprendiendo dicho procedimiento una serie de ciclos sucesivos constituidos por una etapa de producción en frío y una etapa de regeneración:

40 - al comienzo de la primera etapa, que es la etapa de producción de frío a  $T_f$ , se ponen en comunicación los dos elementos de cada uno de los dipolos, lo que provoca la fase de evaporación endotérmica espontánea en EC2 (productora de frío a  $T_f$ ) que produce G2 en forma de gas y la transferencia del gas liberado a R2 para su adsorción exotérmica por S2 en R2 y paralelamente se suministra calor a la temperatura  $T_h$  al reactor R1, lo que provoca la desorción del gas G1 por S1 en R1 y la fase de condensación de G1 en EC1;

45 - durante una segunda etapa, que es la etapa de regeneración del dispositivo, se suministra calor a la temperatura  $T_h$  al reactor R2 para realizar la desorción de G2 por el adsorbente S2 en R2 y se transfiere de D2 a D1 bien sea calor cuando G1 y G2 son diferentes, bien sea gas si G1 y G2 son idénticos, para realizar una sorción de gas por S1 en R1.

En este procedimiento, los dipolos por lo tanto funcionan en oposición de fase, uno de los dipolos está en una fase de absorción de gas en el adsorbente, mientras que el otro está en fase de desorción de gas por el adsorbente.

50 Las diferentes etapas se pueden realizar de forma continua o bajo demanda. Al comienzo de una etapa, los elementos del mismo dipolo se deben poner en comunicación, para que puedan producirse los fenómenos

termoquímicos. Para hacer funcionar el dispositivo de forma continua, es suficiente suministrar, al final de una etapa, la cantidad de calor apropiada al reactor apropiado para comenzar la etapa siguiente. Si el dispositivo está destinado a funcionar de manera discontinua, es suficiente aislar los elementos de cada dipolo mediante los medios de aislamiento, al final de una etapa de producción de frío o una etapa de regeneración.

- 5 El procedimiento se puede utilizar de manera permanente si el calor a la temperatura  $T_h$  está disponible de manera permanente, por ejemplo, si se trata de energía geotérmica. El funcionamiento será discontinuo si la fuente de calor no es permanente, por ejemplo, si se trata de energía solar cuya disponibilidad varía durante una jornada.

10 En una primera forma de realización, el acoplamiento de los dipolos se realiza por vía térmica entre el evaporador/condensador EC1 del dipolo D1 y el evaporador/condensador EC2 del dipolo D2 y los fenómenos termoquímicos se eligen tales que en esta fase de acoplamiento,  $T(EC1) < T(EC2) < T(R1) < T(R2)$ . En este caso, G1 y G2 son diferentes.

La unión térmica entre EC1 y EC2 se puede realizar por ejemplo mediante un bucle de fluido caloportador, mediante un caloducto o mediante contacto directo.

15 El procedimiento de esta primera forma de realización se caracteriza por que, durante la segunda etapa, los evaporadores/condensadores EC1 y EC2 se ponen en conexión térmica y simultáneamente se suministra calor a la temperatura  $T_h$  al reactor R2 para provocar la desorción endotérmica de G2 en R2 y la condensación exotérmica de G2 en EC2, siendo transferido el calor liberado en EC2 al reactor EC1, lo que provoca una evaporación endotérmica de G1 en EC1 y una absorción exotérmica concomitante de G1 por S1 en R1.

20 En esta forma de realización, el dispositivo produce frío a la temperatura  $T_f$  durante la etapa de producción de frío del dipolo D2 concomitante con la etapa de regeneración del dipolo D1 auxiliar.

Durante la etapa de regeneración del dipolo D2, se puede producir frío a la temperatura  $T_i$  inferior a  $T_o$  en EC1 mediante el dipolo D1, si el calor necesario durante esta etapa para la fase de evaporación en EC1 es superior al calor proporcionado por la fase de condensación en EC2.

25 El procedimiento de producción de frío de acuerdo con la primera forma de realización se ilustra en las figuras 1a y 1b, que representan el diagrama de Clapeyron respectivamente para la etapa de producción de frío (Fig. 1a) y para la etapa de regeneración (Fig. 1b). Las rectas 0, 1, 2 y 3 representan la curva de equilibrio, respectivamente, para el cambio de fase L/G del gas G1, el fenómeno reversible  $G1 + S1 \rightleftharpoons (G1, S1)$ , el fenómeno reversible  $G2 + S2 \rightleftharpoons (G2, S2)$  y el cambio de fase L/G del gas G2.

30 Durante la etapa de producción de frío, la evaporación de G2 en EC2 (punto E2 de la recta 3) que extrae calor al medio ambiente a enfriar a  $T_f$  y, por lo tanto, produce frío a esta temperatura. El G2 gaseoso producido de este modo se transfiere en R2 para ser absorbido por S2 liberando calor a una temperatura por encima de la temperatura ambiente  $T_o$  (punto R<sub>2S</sub> de la recta 2). Paralelamente, un suministro de calor a R1 a la temperatura  $T_h$  (punto R<sub>1D</sub> de la curva 1) provoca la liberación de G1 que se transfiere en EC1 para la condensación de G1 (punto C<sub>1</sub> de la curva 0), liberando calor en el entorno a  $T_o$ .

35 Durante la etapa de regeneración del dipolo D2, que corresponde a la etapa de regeneración del dispositivo, se suministra el calor a la temperatura  $T_h$  a R2 (punto R<sub>D2</sub> de la recta 2) lo que libera G2 gaseoso que se condensa en EC2 (punto C<sub>2</sub> de la recta 3) liberando calor a la temperatura  $T_i$ , siendo transferido dicho calor a EC1 para desencadenar la liberación de gas G1 (punto E<sub>1</sub> de la curva 0), pasando dicho gas G1 en R1 por la etapa de síntesis (punto R<sub>1S</sub> de la curva 1). Si el calor proporcionado por EC2 a EC1 es insuficiente para la liberación de la totalidad del gas en EC1, se extrae calor del entorno, lo que producirá frío a la temperatura  $T_i$  inferior de la temperatura ambiente.

45 En una forma preferida de la primera forma de realización, cada uno de los elementos EC está constituido por un conjunto que comprende un evaporador E y un condensador C conectados por un conducto que permite el paso de gas o de líquido. Además, con el fin de limitar las pérdidas térmicas y mejorar la eficiencia de la regeneración del dipolo D1, los elementos implicados en el acoplamiento térmico, es decir, E1 y C2, están aislados térmicamente del medio ambiente.

50 En una segunda forma de realización, los dos dipolos funcionan con el mismo gas G. En esta forma de realización, los dipolos D1 y D2 del dispositivo de acuerdo con la invención se acoplan, durante la fase de regeneración del dipolo D1, mediante una conexión másica que permite el paso de gas entre el reactor R1 del dipolo D1 y el reactor R2 del dipolo D2 por una parte, entre los evaporadores/condensadores EC1 y EC2 por otra parte. Además, los fenómenos termoquímicos se eligen de manera que  $T(EC1) = T(EC2) < T(R1) < T(R2)$ .

55 El procedimiento de producción de frío de acuerdo con esta segunda forma de realización se caracteriza por que, al inicio de la segunda etapa se detiene la comunicación entre EC2 y R2, se ponen en comunicación R1 y R2 y simultáneamente se suministra calor a la temperatura  $T_h$  al reactor R2, lo que provoca la desorción endotérmica de G por S2 en R2, enfriando el reactor R1, lo que provoca la absorción del gas G en R1. El enfriamiento se puede

realizar utilizando circuitos de fluido de refrigeración. El enfriamiento también se puede controlar mediante las condiciones exteriores, por ejemplo, mediante un enfriamiento natural por la noche, en la ausencia de sol.

5 Durante el proceso, se ponen en comunicación EC1 y EC2 para hacer pasar G en forma líquida de EC1 a EC2. Esta operación se puede realizar durante una etapa adicional. Además, se puede realizar durante la 1ª o la 2ª etapa, si el dispositivo comprende una válvula de expansión en el conducto que conecta EC1 y EC2.

El procedimiento de producción de frío de esta segunda realización se ilustra en las figuras 2a y 2b, que muestran, respectivamente, el diagrama de Clapeyron para la etapa de producción de frío (Fig. 2a) y la etapa de regeneración (Fig. 2b). Las rectas 0, 1 y 2 representan la curva de equilibrio, respectivamente, para el cambio de fase L/G del gas G, el fenómeno reversible  $G + S1 \rightleftharpoons (G, S1)$  y el fenómeno reversible  $G + S2 \rightleftharpoons (G, S2)$ .

10 Durante la etapa de producción de frío, la evaporación de G en EC2 (punto E de la recta 0) extrae calor a  $T_f$  en el medio ambiente y produce frío a esta temperatura. El G gaseoso liberado de este modo se transfiere en R2 para la etapa de síntesis con S2 que libera calor a una temperatura por encima de la temperatura ambiente  $T_o$  (punto  $R_{2S}$  de la recta 2). Paralelamente, un suministro de calor a R1 a la temperatura  $T_h$  (punto  $R_{1D}$  de la curva 1) provoca la liberación de G que se transfiere en EC1 para la condensación de G (punto C de la curva 0), liberando calor en el entorno a  $T_o$ .

15 Durante la etapa de regeneración, se suministra calor a la temperatura  $T_h$  a R2 (punto  $R_{2D}$  de la recta 2) lo que libera G gaseoso que se transfiere en R1 para la síntesis con S1 (punto  $R_{1S}$  de la curva 0).

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos a los que no está, sin embargo, limitada.

### Ejemplo 1

20 Este ejemplo ilustra un dispositivo para la producción de frío, en el que los dipolos cooperan mediante una conexión térmica. Cada uno de los elementos EC está constituido por un condensador y un evaporador conectados por un conducto que permite el paso de gas o de líquido y designados como C1, C2, E1 y E2. Una representación esquemática del dispositivo se da en la figura 3.

25 De acuerdo con la figura 3, el dipolo D1 comprende un reactor R1, un condensador C1 y un evaporador E1. R1 y C1 están conectados por un conducto provisto de una válvula 1.1, C1 y E1 están conectados por un único conducto. R1 está provisto de medios de calentamiento 2.1 y de medios 3.1 para evacuar el calor. C1 está provisto de medios 4.1 para evacuar el calor de condensación. El dipolo D2 comprende un reactor R2, un condensador C2 y un evaporador E2. R2 y C2 están conectados por un conducto provisto de una válvula 1.2, R2 y E2 están conectados por un conducto provisto de una válvula 8.2, C2 y E2 están conectados por un conducto provisto de una válvula de expansión 9.2. R2 está provisto de medios de calentamiento 2.2 y de medios 3.2 para eliminar el calor. E2 está equipado de medios 5.2 para extraer calor del medio a enfriar. E1 y C2 están provistos de medios 6 que permiten el intercambio de calor entre ellos y de un dispositivo 7 que los aísla térmicamente del entorno.

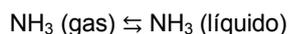
30 R1 es la base de una sorción química reversible de metilamina (gas G1) sobre  $CaCl_2, 2 NH_2CH_3$  (el sólido reactivo S1), siendo C1 y E1 la base de un fenómeno de evaporación/condensación de metilamina (el gas G1). R2 es la base de una sorción química reversible de  $NH_3$  (el gas G2) sobre  $CaCl_2, 4 NH_3$  (el sólido S2), siendo C2 y E2 la base de un fenómeno de evaporación/condensación del gas  $NH_3$ .

Los fenómenos termoquímicos son como sigue:

- para el dipolo 1:



- para el dipolo 2:



45 El funcionamiento del dispositivo que comprende estos reactivos se muestra en la figura 9 que da las curvas de equilibrio de los fenómenos termoquímicos involucrados.

Las partes del dispositivo que están activas durante la etapa de producción de frío se muestran en la figura 4. Se abren las válvulas 1.1 y 1.2 y los medios de transferencia de calor 6 están inactivos. La apertura de las válvulas 8.2 y 9.2 provoca la producción espontánea del gas G2 en E2, la transferencia de G2 a R2 a través de la válvula 8.2, lo que por una parte provoca la producción de frío alrededor de E2 por los medios de extracción de calor 5.2 y la síntesis en R2 con eliminación del calor formado a la atmósfera alrededor de R2 con la ayuda de los medios 3.2. Paralelamente, los medios de calentamiento 2.1 suministran calor a R1 que está a la temperatura  $T_h$ , lo que provoca

la producción de G2 en G2, pasando G2 en C1 conectado térmicamente al entorno por los medios 4.1. G2 se condensa en C2 y pasa en E1.

Las partes de los dispositivos que están activos durante la etapa de regeneración del dispositivo se muestran en la figura 5. Las válvulas 1.1 y 1.2 permanecen abiertas, se suministra calor a R2 por los medios 2.2 a la temperatura  $T_h$ , lo que libera el gas G2 que pasa en el condensador C2 en el que se condensa antes de pasar simultáneamente o posteriormente en el evaporador E2, en función del estado de la válvula 9.2. El calor retirado por la condensación en C2 se transfiere a E1 por los medios 6. Este suministro de calor en E1 provoca una evaporación de G1 que se transfiere a través de C1 y la válvula 1.1 en R1 donde es absorbido por S1, siendo el calor liberado por esta absorción transferido al entorno a la temperatura  $T_o$  por los medios 3.1. Al final de esta etapa, el dispositivo está nuevamente listo para producir frío. Si la producción debe ser inmediata, repetimos la primera etapa. Si la producción tiene que diferirse, el dispositivo se mantiene en el estado regenerado cerrando las válvulas 1.1, 1.2 y 8.2.

Un dispositivo de este tipo permite producir frío a una temperatura  $T_i$  intermedia entre  $T_o$  y  $T_f$  durante la etapa de regeneración del dispositivo. Por ejemplo, en referencia a la figura 9, si el calor aportado por EC2 por la condensación de  $\text{NH}_3$  a EC1 para la evaporación de  $\text{NH}_2\text{CH}_3$  es insuficiente para la liberación de la totalidad del  $\text{NH}_2\text{CH}_3$ , el calor se extrae del entorno, lo que producirá frío a la temperatura  $T_i$  cercana a  $0^\circ\text{C}$ .

## Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra un dispositivo para la producción de frío, en el que los dipolos cooperan mediante un enlace másico. EC1 y EC2 son, respectivamente, un condensador C1 y un evaporador E2. Una representación esquemática del dispositivo se da en la figura 6.

De acuerdo con la figura 6, el dipolo D1 comprende el reactor R1 y el condensador C1 conectados por un conducto provisto de una válvula 11. R1 comprende medios 21 para aportar calor y medios 31 para eliminar calor. C1 comprende medios 41 para eliminar calor. El dipolo D2 comprende el reactor R2 y el evaporador E2 conectados por un conducto provisto de una válvula 12. R2 comprende medios 22 para suministrar calor y medios 32 para eliminar el calor. E2 comprende medios 52 para suministrar calor.

R1 y R2 están conectados por un conducto que se coloca antes de las válvulas 11 y 12, y que está provisto con una válvula 8. C1 está conectado por un conducto a un depósito que está el mismo conectado a E2 mediante un conducto provisto de una válvula de expansión 9 que, por ejemplo, se puede controlar y activar mediante una bajada del nivel de líquido o de la presión reinante en E2.

Las partes activas del dispositivo durante la etapa de producción de refrigeración se muestran en la figura 7. La válvula 8 está cerrada, la válvula de expansión 9 se activa de acuerdo con el llenado de líquido o la presión reinante en E2 y se abren las válvulas 11 y 12. La apertura de la válvula 12 provoca la evaporación exotérmica de gas en E2 con producción de frío y la síntesis exotérmica en R2, siendo evacuado el calor por 32. Al mismo tiempo, se suministra calor a R1 a través de 21 a la temperatura  $T_f$ , lo que provoca la liberación de gas en R1, la transferencia de este gas a C en el que se condensa, siendo el calor de condensación transferido al entorno mediante 41. El líquido condensado en C se transfiere al depósito 10.

Las partes activas del dispositivo durante la etapa de regeneración se muestran en la figura 8. Al inicio de esta etapa, se cierran las válvulas 11 y 12, abriendo la válvula 8 y la válvula de expansión 9 se cierra, teniendo en cuenta el hecho de que la presión o el nivel de líquido en E2 no ha disminuido. Un suministro de calor a la temperatura  $T_f$  a R2 a través de 22, provoca una retirada de gas en R2, la transferencia de este gas a R1 a través de la válvula 8 y la síntesis exotérmica en R1, siendo el calor eliminado por medio de 31.

Un dispositivo de este tipo se puede utilizar usando el amoníaco como gas G,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$  como un sólido S2 en R2 y  $\text{BaCl}_2$  como sólido S1 en R1.

Los fenómenos termoquímicos son como sigue:

$\text{NH}_3$  (gas)  $\rightleftharpoons$   $\text{NH}_3$  (líquido)

$(\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3) + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3)$

$(\text{BaCl}_2) + 8 \text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{BaCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3)$

El funcionamiento del dispositivo que comprende estos reactivos se muestra en la figura 10 que da las curvas de equilibrio de los fenómenos termoquímicos involucrados. Curvas similares serían obtenidas por un dispositivo similar, en el que  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  fuese reemplazado por  $\text{SrCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ .

La etapa de producción de frío se indica por las posiciones 1 y 2 de los dipolos D1 y D2. D1 está en fase de regeneración, gracias a la introducción de calor disponible a la temperatura  $T_h$  aproximadamente de  $70^\circ\text{C}$  para provocar la descomposición de  $(\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3)$  en R1 con liberación de  $\text{NH}_3$  que se condensa en C1 liberando calor

## ES 2 647 901 T3

en el disipador térmico constituido por el ambiente a  $T_o = 25\text{ }^\circ\text{C}$ . Concomitantemente, D2 está en fase de producción de frío, extrayendo calor sobre el medio a enfriar a una temperatura  $T_f$  aproximadamente de  $-30^\circ\text{C}$ .

5 La etapa de regeneración de D2 se indica por la posición 3. El suministro de calor disponible a la temperatura  $T_h$  aproximadamente de  $70\text{ }^\circ\text{C}$  provoca la descomposición de  $(\text{CaCl}_2, 8.\text{NH}_3)$  liberando  $\text{NH}_3$ , que se transfiere en R1 para provocar la síntesis de  $\text{BaCl}_2, 8\text{NH}_3$ . En este punto, los reactores R1 y R2 están en el estado necesario para un dispositivo regenerado y la apertura de la válvula 9 permite poner C1 y E2 en el estado necesario para una regeneración completa del dispositivo.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispositivo para la producción de frío a una temperatura  $T_f$  inferior a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , a partir de una fuente de calor a una temperatura  $T_h$  aproximadamente de  $60\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$  y un disipador térmico a la temperatura ambiente  $T_o$  aproximadamente de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , que comprende un dipolo D2 productor frío y un dipolo D1 auxiliar, caracterizado por que:
- Los fenómenos termoquímicos en el dipolo D2 son tales que este dipolo puede producir frío a  $T_f$  con un disipador térmico a temperatura ambiente  $T_o$ ;
  - Los fenómenos termoquímicos en el dipolo D1 son tales que este dipolo se puede regenerar a partir de la fuente de calor  $T_h$  y un disipador térmico a la temperatura  $T_o$ ;
- 10 • D1 comprende un evaporador/condensador EC1 y un reactor R1 conectados por un conducto que permite el paso controlado de gas y D2 comprende un evaporador/condensador EC2 y un reactor R2 conectados por un conducto que permite el paso controlado de gas;
- EC1 contiene un gas G1 y R1 contiene un adsorbente S1 capaz de formar un proceso fisicoquímico reversible con G1 y EC2 contiene un gas G2 y R2 contiene un adsorbente S2 capaz de formar un proceso fisicoquímico reversible con G2;
- 15 • los gases y los adsorbentes utilizados se eligen de manera que, a una presión dada, las temperaturas de equilibrio de los fenómenos termoquímicos en los reactores y los evaporadores/condensadores son tales que  $T(\text{EC1}) \leq T(\text{EC2}) < T(\text{R1}) < T(\text{R2})$ ;
- Los dipolos D1 y D2 están provistos de medios que permiten acoplarlos entre sí por vía térmica cuando G1 y G2 son diferentes y por vía másica cuando G1 y G2 son idénticos;
- 20 • los fenómenos termoquímicos en evaporadores/condensadores se seleccionan entre el cambio de fase L/G del amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), el cambio de fase de la metilamina ( $\text{NH}_2\text{CH}_3$ ) y el cambio de fase de  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- los fenómenos termoquímicos en los reactores se seleccionan entre las sorciones químicas reversibles de  $\text{NH}_3$  por  $\text{CaCl}_2$ , por  $\text{SrCl}_2$  o por  $\text{BaCl}_2$  o de  $\text{NH}_2\text{CH}_3$  por  $\text{CaCl}_2$ , la adsorción de agua por la zeolita o un silicagel, la adsorción de metanol o de amoníaco en carbón activado y la absorción de  $\text{NH}_3$  en una solución líquida de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).
- 25 2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que cada uno de los evaporadores/condensadores está constituido por un conjunto que comprende un evaporador E y un condensador C conectados por un conducto que permite el paso de gas o de líquido.
- 30 3. Procedimiento para la producción de frío a una temperatura  $T_f$  inferior a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , a partir de una fuente de calor a una temperatura  $T_h$  aproximadamente de  $60\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$  y de un disipador térmico a la temperatura ambiente  $T_o$  aproximadamente de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , caracterizado por que consiste en hacer funcionar el dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 a partir de un estado inicial en el que el dipolo D2 está en el estado regenerado y el dipolo D1 está para regenerarse, estando los dos elementos de un dipolo dado aislados entre sí, comprendiendo dicho procedimiento una serie de ciclos sucesivos constituidos por una etapa de producción de frío y una etapa de regeneración:
- 35 - al comienzo de la primera etapa, que es la etapa de producción de frío a  $T_f$ , se colocan los dos elementos de cada uno de los dipolos en comunicación, lo que provoca la fase de evaporación endotérmica espontánea en EC2 (productora de frío a  $T_f$ ) que produce G2 en forma de gas y la transferencia del gas liberado a R2 para su adsorción exotérmica por S2 en R2 y paralelamente se suministra calor a la temperatura  $T_h$  al reactor R1, lo que provoca la desorción del gas G1 por S1 en R1 y la fase de condensación de G1 en EC1;
- 40 - durante una segunda etapa, que es la etapa de regeneración del dispositivo, se suministra calor a la temperatura  $T_h$  al reactor R2 para realizar la desorción de G2 mediante el adsorbente S2 en R2 y se transfiere de D2 a D1 bien sea calor cuando G1 et G2 son diferentes, bien gas si G1 y G2 son idénticos, para realizar una sorción de gas por S1 en R1.
- 45 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el acoplamiento de los dipolos se realiza por vía térmica entre el evaporador/condensador EC1 del dipolo D1 y el evaporador/condensador EC2 del dipolo D2, G1 y G2 son diferentes y los fenómenos termoquímicos se eligen tal que, en esta fase de acoplamiento,  $T(\text{EC1}) < T(\text{EC2}) < T(\text{R1}) < T(\text{R2})$ .
- 50 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que, durante la segunda etapa, los evaporadores/condensadores EC1 y EC2 se ponen en conexión térmica y simultáneamente se suministra calor a la temperatura  $T_h$  al reactor R2 para provocar la desorción endotérmica de G2 en R2 y la condensación exotérmica de G2 en EC2, siendo transferido el calor liberado en EC2 al reactor EC1, lo que provoca una evaporación endotérmica de G1 en EC1 y una absorción exotérmica concomitante de G1 por S1 en R1.

5 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que los dipolos D1 y D2 funcionan con el mismo gas G y se acoplan, durante la fase de regeneración del dipolo D1, mediante una conexión másica que permite el paso de gas entre el reactor R1 del dipolo D1 y el reactor R2 del dipolo D2 por una parte, entre los evaporadores/condensadores EC1 y EC2 por otra parte, siendo elegidos los fenómenos termoquímicos tal que  $T(EC1) = T(EC2) < T(R1) < T(R2)$ .

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que, al comienzo de la segunda etapa se detiene la comunicación entre EC2 y R2 y se ponen en comunicación R1 y R2 y se suministra simultáneamente calor a la temperatura  $T_h$  al reactor R2, lo que provoca la desorción endotérmica de G en R2 y enfriándose el reactor R1, lo que provoca la absorción del gas G en R1.

10

Fig. 1a

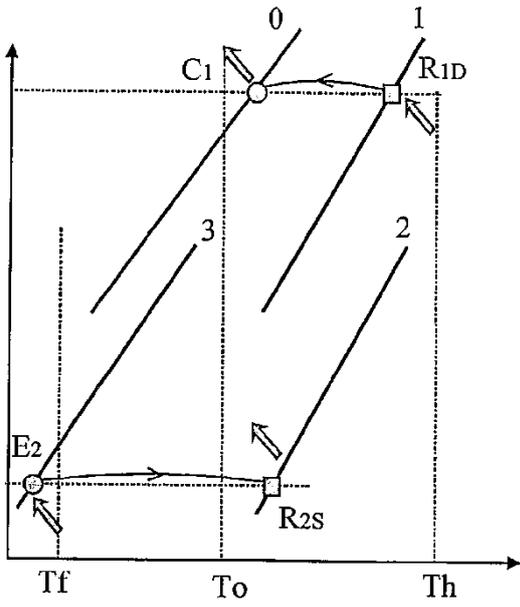


Fig. 1b

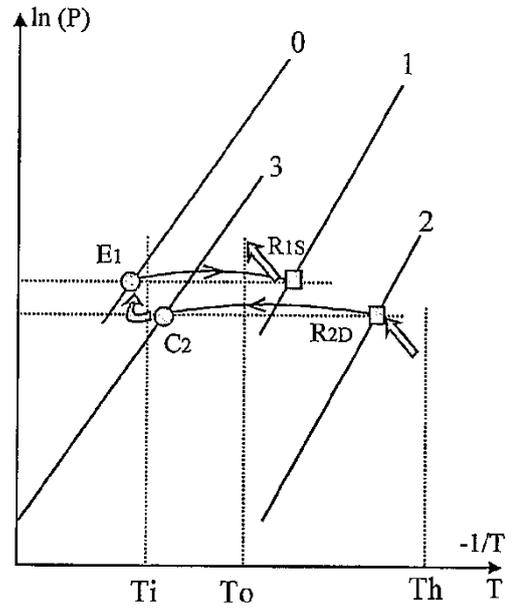


Fig. 2a

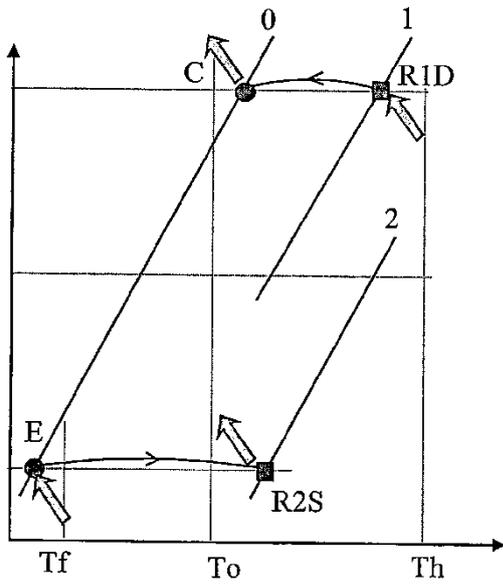


Fig. 2b

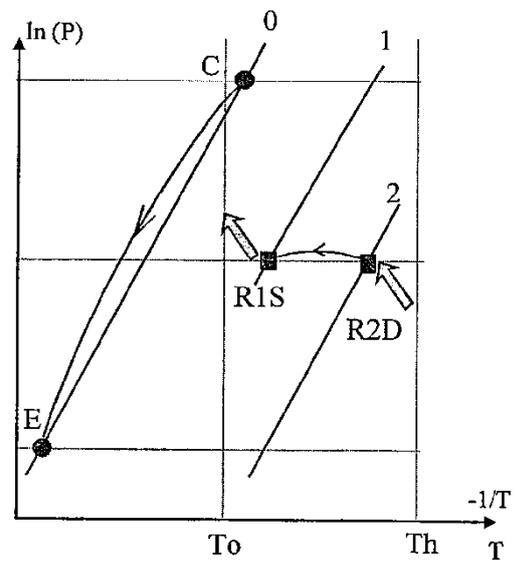


Fig. 3

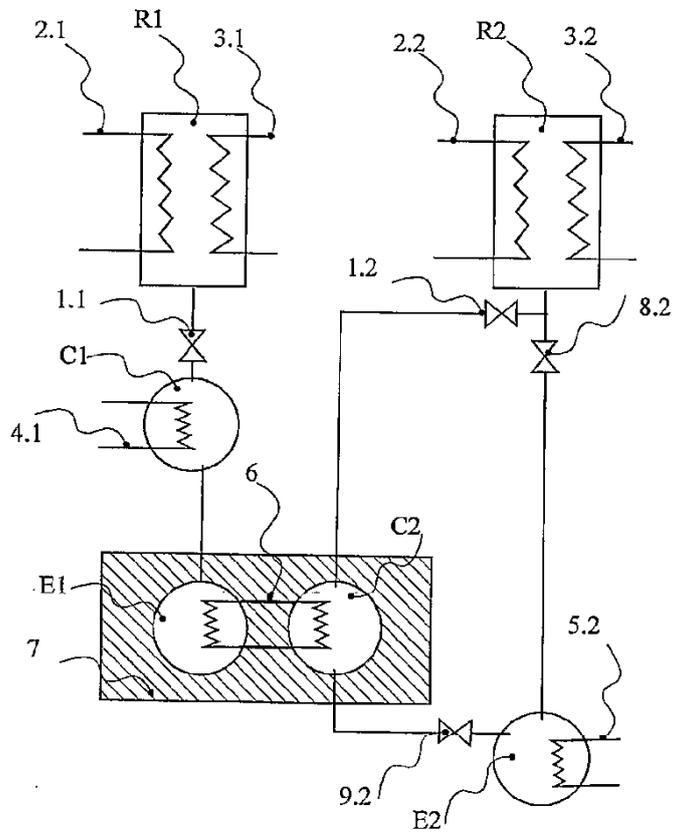


Fig 4

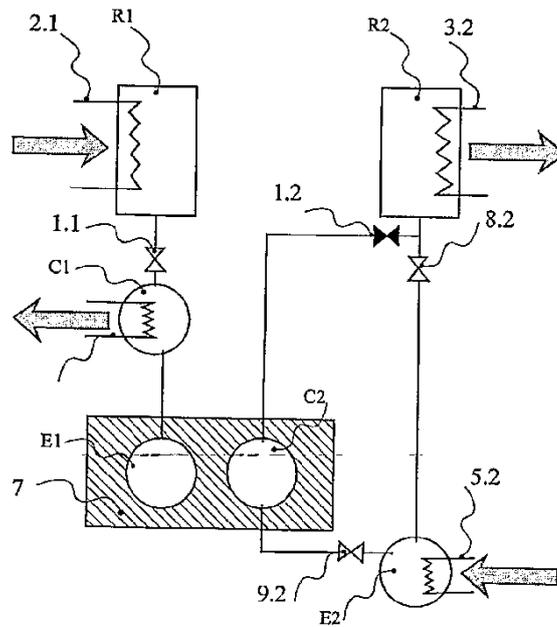


Fig. 5

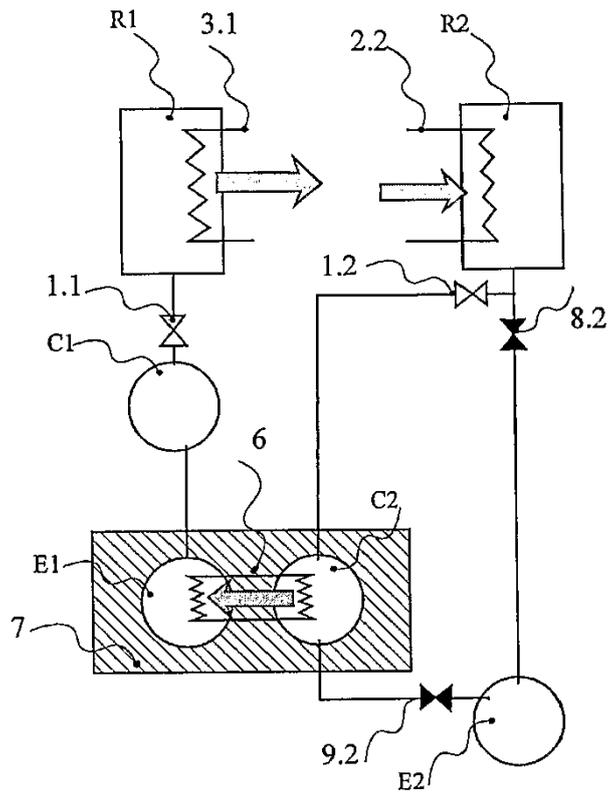


Fig. 6

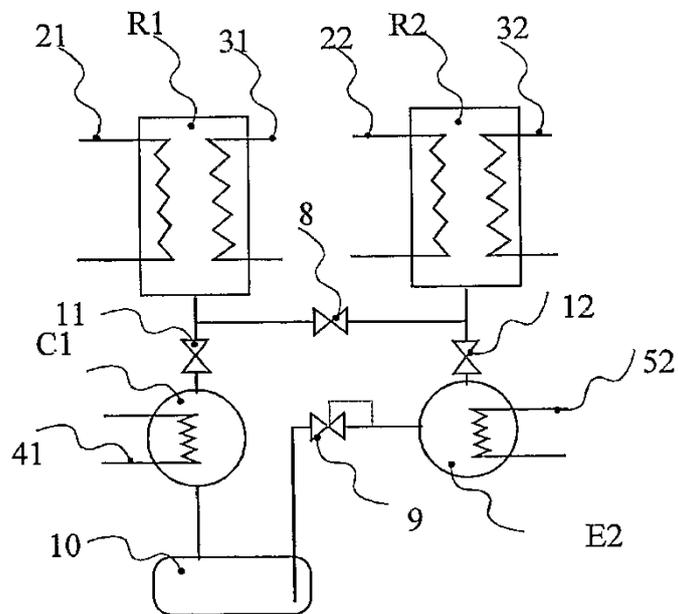


Fig. 7

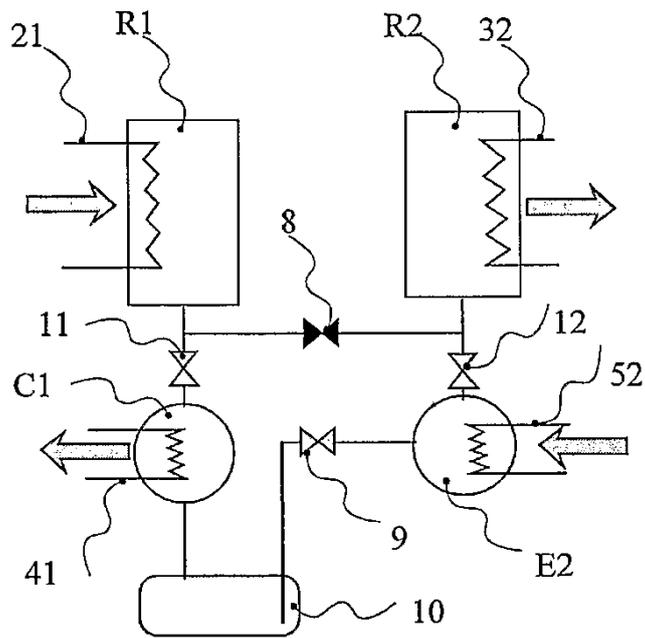


Fig. 8

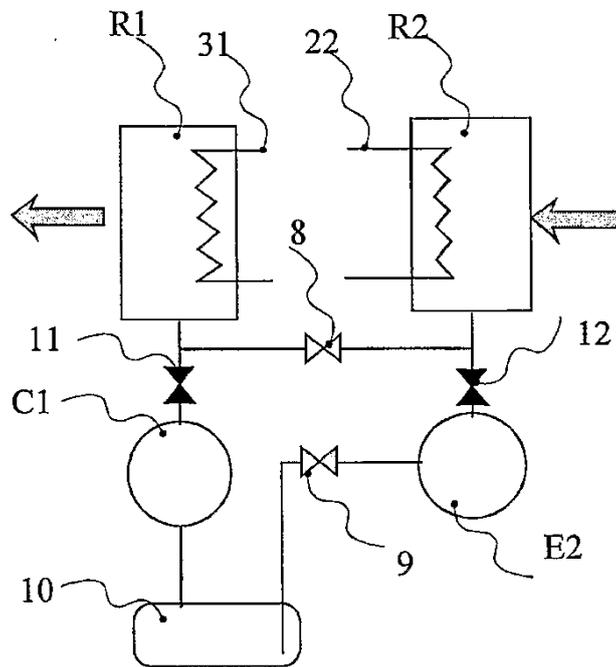


Fig. 9

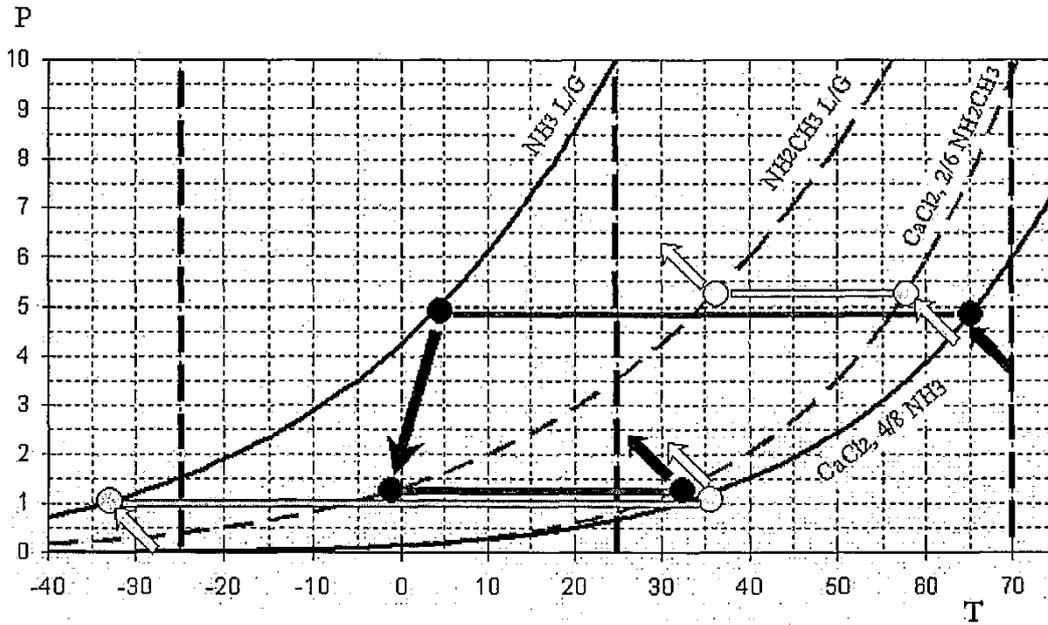


Fig. 10

